

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L26: Entry 90 of 114

File: JPAB

Sep 28, 1990

PUB-NO: JP402245003A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02245003 A ✓

TITLE: COMPOSITION WHICH IS DISCOLORABLE UPON PHOTOPOLYMERIZATION

PUBN-DATE: September 28, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKAZATO, JUNICHI

ITO, KAZUO

WAKUMOTO, SADAO

YAMAUCHI, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KURARAY CO LTD

APPL-NO: JP01066974

APPL-DATE: March 17, 1989

US-CL-CURRENT: 522/7

INT-CL (IPC): C08F 2/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition which is colored before being cured and can be rapidly cured and undergoes discoloration and decoloration upon being irradiated with light by mixing a radical-polymerizable monomer with a photopolymerization initiator comprising an α -diketone and a specified colorant.

CONSTITUTION: A radical-polymerizable monomer (a), desirably a monofunctional or polyfunctional (meth)acrylic ester, or urethane (meth)acrylic ester is mixed with a photopolymerization initiator (b) comprising 0.01-5wt.%, based on component (a), α -diketone (i) (e.g. camphorquinone), 0.001-0.2wt.%, desirably 0.01-0.1wt.%, based on component (a), colorant (ii) selected from among C.I. Basic Blue 3, C.I. Basic Blue 6 (Mordas Blue), C.I. Basic Blue 9 (Methylene Blue), C.I. Basic Green 5 (Methylene Green), etc., and optionally a reducing agent (iii) and optionally a filler (c).

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑫ 公開特許公報(A) 平2-245003

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 2/50識別記号
MDN庁内整理番号
8215-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)9月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 光重合変色性組成物

⑯ 特 願 平1-66974

⑰ 出 願 平1(1989)3月17日

⑱ 発 明 者 中 里 淳 一 東京都杉並区和泉3丁目61-2
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 和 雄 東京都大田区多摩川2-24-10-1002
 ⑱ 発 明 者 和 久 本 貞 雄 東京都文京区湯島3-20-7
 ⑱ 発 明 者 山 内 淳 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

光重合変色性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ラジカル重合性単量体と光重合開始剤とからなり、該光重合開始剤が

(a) α -ジケトンと

(b) C. I. Basic Blue 3, C. I. Basic Blue 6 (モルダスブルー), C. I. Basic Blue 9 (メチレンブルー), C. I. Basic Green 5 (メチレングリーン), C. I. Basic Blue 10, C. I. Basic Blue 12 (ナイルブルーA), C. I. Basic Blue 17, C. I. Basic Blue 24 および C. I. Basic Blue 25

からなる群から選ばれる1種以上の色素

から構成され、光硬化によりその色素の色調が脱色されることを特徴とする光重合変色性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の色素を含有する新規な光重合変色性組成物に関し、さらに詳しくは、 α -ジケトンと特定の色素を光重合開始剤として用い、光硬化に際し色素の色調が脱色され、目視による色調の変化が硬化の指標となる光重合変色性組成物に関する。本発明の組成物は一般の工業用途に用いられる他、特に歯科用複合充填材料、歯冠用材料、歯床用材料、歯科用接着材料、ウ蝕予防用充填材料、ウ蝕予防用コーティング材料等の歯科用修復材料に好適に用いられる。

(従来の技術)

現在、可視光線を照射して硬化させる光重合型レジン、歯科用途でその操作性、経済性および物性の良さが受け入れられ、頻用されている。光重合開始剤としては従来、種々検討されいくつか提案がなされている。例えば α -ジケトン等のカルボニル化合物とアミン類との組合せ(特開昭48-49875号)、フルオレノンまたは α -ジ

ケトンと有機過酸化物または更にアミンとの組合せ（特開昭57-203007号、特開昭60-32801号）、 α -ジケトン等のカルボニル化合物とバルビツル酸系化合物との組合せ（特開昭58-65704号）、 α -ジケトンまたはケトンと有機過酸化物およびアルデヒドとの組合せ（特開昭60-149603号）および α -ジケトンおよび安息香酸エステル系アミンとの組合せ（特開昭60-26002号）等が挙げられる。

また色素を光重合開始剤に用いる試みも古くから行われている。特開昭48-84183号には α -ジケトンとアクリジン染料、シアニン染料、およびステリル染料塩基とを組合せた光重合開始剤系を提案しているが、本発明の染料は記載されておらず、硬化による脱色の記載もない。工業化学雑誌、60、1161（1957）、高分子化学、15、445（1958）およびPolymer Engineering Sci., 9、40（1969）には本発明に含まれるメチレンブルーを用いた研究がみられるが、染料単独また

は還元剤と組合せて用いるもので、光硬化特性が十分でなく、硬化による脱色を示唆したものでなかった。

一方特開昭56-61307号には特定の着色剤を用いて硬化により色調を変化させ、目視により硬化の指標となることが提案されているが、光重合開始剤としての機能を有しているものでなかった。特開昭61-44910号および特開昭61-53304号には有機過酸化物と有機色素を用いてレーザー光照射により硬化し、色調が脱色されることを提案している。しかしこれらの発明はレーザー光照射による硬化系を示し、通常の可視光重合に適用されるものでなかった。また特開昭61-271203号には硬化により色調が変化し、硬化の判定を目視できる歯科用セメント組成物が開示されている。これはグラスアイオノマーセメントのような硬化により酸が中和される際に、PH指示薬として色調の変化を利用したもので、ラジカル重合性単量体を硬化させる光重合開始剤の一成分として使用されるものでなかった。

- 3 -

（発明が解決しようとする問題点）

硬化性組成物たとえば歯科用修復材料において硬化前は歯質との識別を容易にするために着色し、硬化後は審美性の観点でその色調が脱色され無色透明な硬化体に変化すること、および硬化に際して色調が変化し、硬化の指標となることは臨床上有益であると考えられる。従来の光重合レジンは、光重合開始能力のみ有しているか、または硬化により色調が変化し硬化の指標となるものはあっても可視光では十分な光重合開始能力を有していないものかのいずれかであった。本発明ではその問題点を解決すべく、硬化前は着色され、可視光照射により速やかに硬化するとともに、色調が変化し脱色する機能を有する光重合変色性組成物を導くべく鋭意検討を行い、本発明に至った。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、 α -ジケトンと特定の色素を光重合開始剤として用い、光硬化に際し色素の色調が脱色され、目視による色調の変化が硬化の指標

となる光重合変色性組成物を見だし、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は

（1）ラジカル重合性単量体と光重合性開始剤とからなり、該光重合開始剤が

（a） α -ジケトンと

（b）C. I. Basic Blue 3, C. I. Basic Blue 6（モルダスブルー）

, C. I. Basic Blue 9（メチレンブルー）, C. I. Basic Green

5（メチレングリーン）, C. I. Basic Blue 10, C. I. Basic Blue

12（ナイルブルーA）, C. I. Basic Blue 17, C. I. Basic Blue

24およびC. I. Basic Blue 25

からなる群れから選ばれる1種以上の色素

から構成され、光硬化により色素の色調が脱色されることを特徴とする光重合変色性組成物である。

からなる群れから選ばれる1種以上の色素

から構成され、光硬化により色素の色調が脱色されることを特徴とする光重合変色性組成物である。

上記色素は塩基性色素でオキサジン染料および

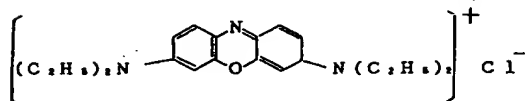
- 5 -

- 6 -

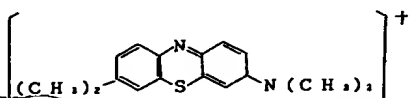
チアジン染料に属するものから選ばれる。オキサジン染料に属するものとしてC. I. Basic Blue 3, C. I. Basic Blue 6 (モルダスブルー), C. I. Basic Blue 10およびC. I. Basic Blue 12 (ナイルブルーA) が示される。またチアジン染料に属するものとしてC. I. Basic Blue 9 (メチレンブルー), C. I. Basic Green 5 (メチレングリーン), C. I. Basic Blue 17, C. I. Basic Blue 24およびC. I. Basic Blue 25 が示される。これらの色素の化学式および国際カラーインデックス番号を以下に示す。

C. I. Basic Blue 3

- C. I. 51004 (カラーインデックス番号)

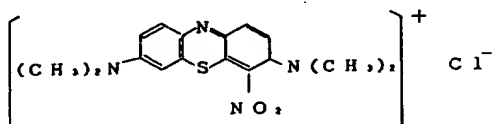


- 7 -



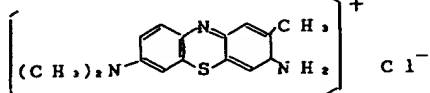
C. I. Basic Green 5 (メチレングリーン)

- C. I. 52020 (")



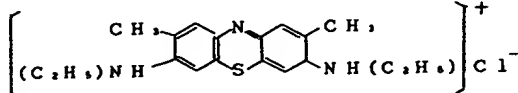
C. I. Basic Blue 17

- C. I. 52040 (")



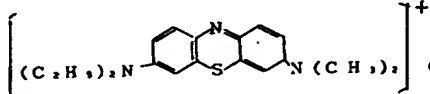
C. I. Basic Blue 24

- C. I. 52030 (")



C. I. Basic Blue 25

- C. I. 52025 (")

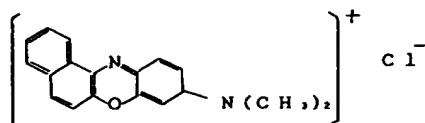


これらの色素の中で、光硬化特性および硬化時の

- 9 -

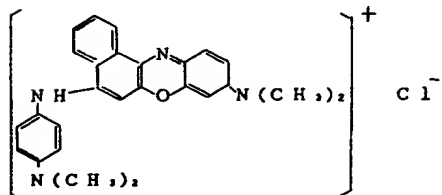
C. I. Basic Blue 6 (モルダスブルー)

- C. I. 51175 (")



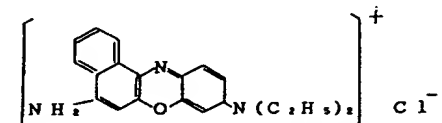
C. I. Basic Blue 10

- C. I. 51190 (")



C. I. Basic Blue 12 (ナイルブルーA)

- C. I. 51180 (")



C. I. Basic Blue 9 (メチレンブルー)

- C. I. 52015 (")

- 8 -

色調の脱色性からC. I. Basic Blue 9 (メチレンブルー) およびC. I. Basic Blue 12 (ナイルブルーA) が特に好ましい。

色素の濃度としてはラジカル重合性単量体に対し0.001~0.2重量%の範囲で用いられるが、好ましくは0.01~0.1重量%の範囲が好適に用いられる。色素の濃度が0.2重量%を超えると光が吸収され、光重合性が低下するとともに硬化の際脱色性が悪くなり好ましくない。また色素の濃度が0.001重量%未満では光重合開始能力が弱く、硬化不良となる。

色素と組合せて用いるα-ジケトンには特に限定はないが、例えばジアセチル、2,3-ペンタンジオン、2,3-もしくは3,4-ヘキサジオンのような鎖状のα-ジケトン化合物、カンファキノンやビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3-ジオンのような脂環式α-ジケトン化合物、さらにはベンジル、アセナフテンキノン、9,10-フェナントラキノン、

などのような芳香族α-ジケトン化合物が

- 10 -

挙げられる。これらのなかでもカンファーキノンが特に好ましく用いられる。 α -ジケトンの濃度としてはラジカル重合性単量体に対して0.01~5重量%の範囲で使用される。

さらに必要に応じて上述の色素および α -ジケトンの他に、 α -ジケトンの光増感能を促進する公知の還元剤を加えることができる。

還元剤としてはN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、ミヒラケトンなどの第3級アミン、シトロネラル、0-フタルジアルデヒド、P-オクチルオキシベンズアルデヒドなどのアルデヒド、5-ブチルバルビツル酸、1-ベンジル-5-フェニル-バルビツル酸などのバルビツル酸およびチオサリル酸、2-メルカプトベンゾキサゾール、4-メルカプトアセトフェノンなどのメルカプタン等を挙げることができる。

- 11 -

(II) 二官能性

一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$
(ここでn: 1~14の整数、 R_1 : 水素又はメチル基)で示されるエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール(3G)、テトラエチレングリコール、ドデカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス[p -(α -メタクリロキシ- β -ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMA)、ビスフェノールAジメタクリレート、ネオペンタグリコールジ(メタ)アクリレート(NPG)、2,2'-ジ(4-メタクリロキシボリエトキシフェニル)プロパン(1分子中にエトキシ基2~10)、1,2-ビス(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタンなど。

(III) 三官能性以上

トリメタロールプロペントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなど。

- 13 -

本発明において用いられるラジカル重合性単量体としては、 α -シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、ウレタン(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸などの1価又は2価アルコールとのエステル類さらに、N-イソブチルアクリルアミドのような(メタ)アクリルアミド類、酢酸ビニルなどのようなカルボン酸のビニルエステル類、ブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、N-ビニルピロリドンのようなモノ-N-ビニル化合物、スチレン誘導体などが挙げられるが、特に下記のような一官能性、多官能性の(メタ)アクリル酸エステル類とウレタン(メタ)アクリル酸エステル類が好適である。

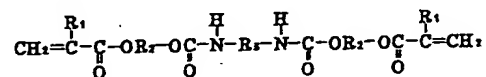
(i) 一官能性

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸 n -もしくは i -プロピル、(メタ)アクリル酸 n -もしくは i -もしくは t -ブチル、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)など。

- 12 -

(ii) ウレタン(メタ)アクリレート系

ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート単量体2モルとジイソシアネート1モルの反応生成物、両末端 NCO のウレタンプレポリマーとヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート単量体の反応生成物などが挙げられ、かかる反応生成物の構造は、次式に示すものが挙げられる。

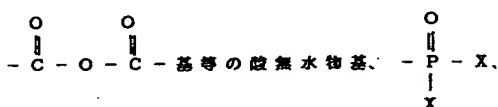
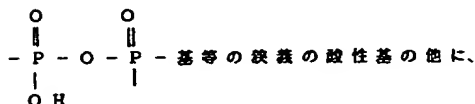
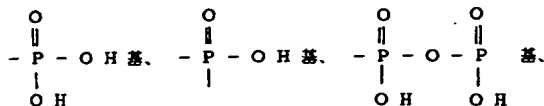


(ここで R_1 は水素またはメチル基、 R_2 はアルキレン基、 R_3 は有機残基である。)具体的なものとして特公開51-36960号に記載されている2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとメタクリル酸オキシプロピルとの反応生成物、特公開55-33687号に記載されている両末端イソシアネートのウレタンプレポリマーとメタクリル酸-2-オキシエチルとの反応生成物が挙げられる。また特公開56-152408号に開示されているような四官能性のモノマーも用いられる。

- 14 -

本発明においては、目的に応じてこれらのモノマーのなかから適宜選択されて用いられる。

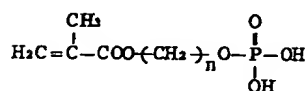
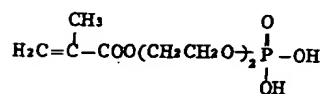
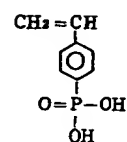
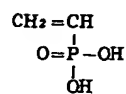
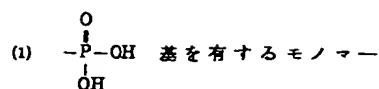
本発明においては歯質に対する接着性を確保するために上記した単量体にさらに酸性基を有する単量体を加えて用いることができる。本発明において酸性基とは $-\text{COOH}$ 基、



$-\text{P}-\text{X}$ 、 $-\text{C}-\text{X}$ (ただし X は F 、 Cl 、 Br または I を表す) 基等の酸ハロゲン基をも包含する。

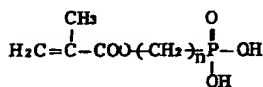
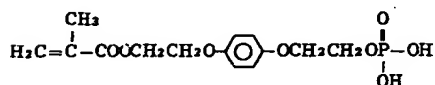
- 15 -

酸性基をもつ単量体の具体例としては次の化合物が例示される。

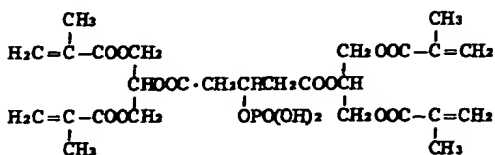
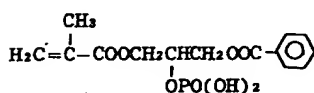
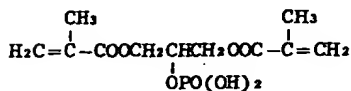


(n は 2 ~ 40 の整数)

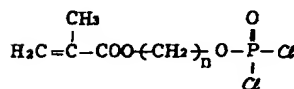
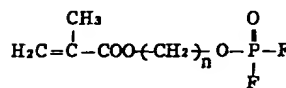
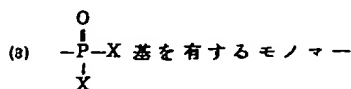
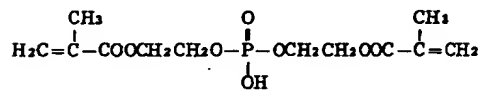
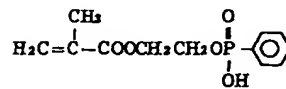
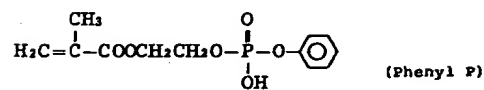
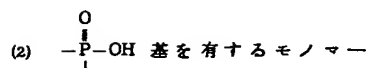
- 16 -



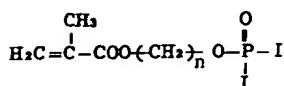
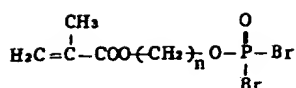
(n は 2 ~ 40 の整数)



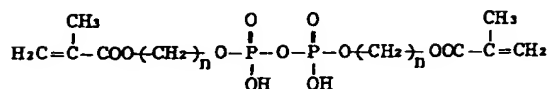
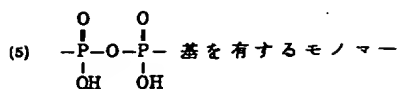
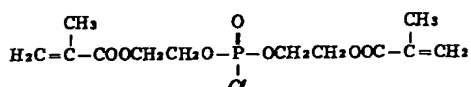
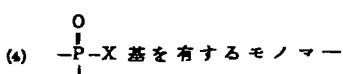
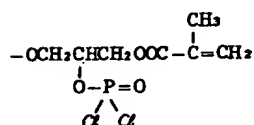
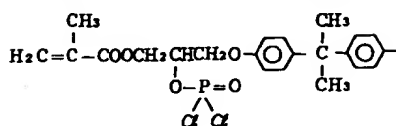
- 17 -



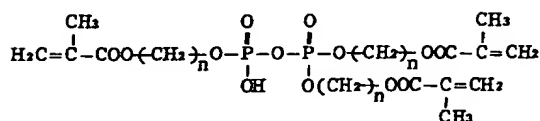
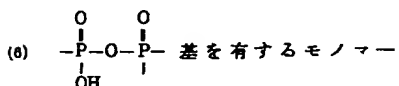
- 18 -



(ただし、n は 2 ~ 20 の整数)

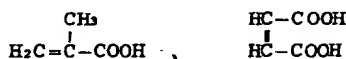


(n は 2 ~ 20 の整数)



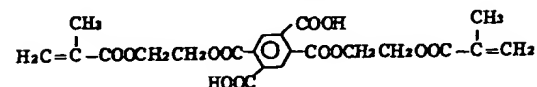
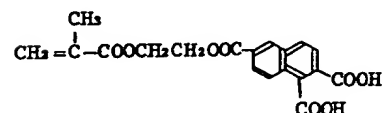
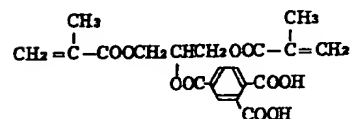
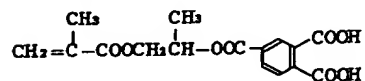
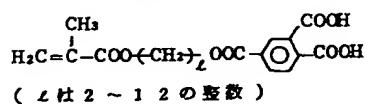
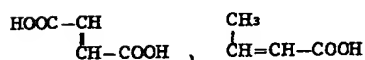
(n は 2 ~ 20 の整数)

(7) -COOH 基を有するモノマー

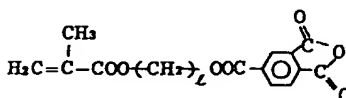
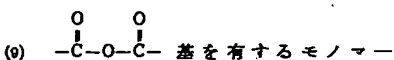
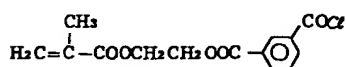
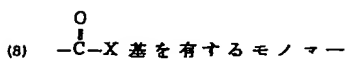


- 19 -

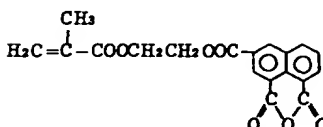
- 20 -



- 21 -



(n は 2 ~ 12 の整数)



等を挙げることができる。

- 22 -

設性基を有する単量体は接着性の点から通常組成物のラジカル重合性単量体成分に対し0.5～60重量%配合される。

本発明の組成物には上述の単量体および重合開始剤の他に目的に応じて各種の充填剤が加えられてもよい。

この充填剤は有機物であつても無機物であつてもよく、有機物としてはポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチルなどの他に、従述の無機充填剤をポリマーで被覆した材料であつてもよい。また無機物としては、二酸化ケイ素(石英、ガラス、高分散性シリカ等)、アルミナ、各種ガラス類、セラミックス類、珪藻土、カオリン、モンモリロナイト等の粘土鉱物、活性白土、合成ゼオライト、マイカ、酸化カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタンなどよりなる粉末状、繊維状、薄片状のものでありその最大粒子径が100 μ ～500 μ より小さいものが好ましい。さらに、無機充填剤を使用する場合には表面処理して用いられることが望ましい。表面処理剤としては γ -メタクリロキシプロピルト

リメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランおよびビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン等のシラン化合物が用いられ、シラン化は通常の方法により行われる。これらのフィラーはモノマーに対し0.1～7倍重量使用するのが好ましい。

また本発明の組成物には所望により重合禁止剤、着色剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。本発明において、光重合開始剤を含む組成物は通常供給者により予め一つのペースト又は液として混合され、透光された1容器に充填して使用者に供給することができる。使用者は本発明の組成物を使用部位に適用した後常法により照射器により放射される可視光により重合硬化させることができる。

(発明の効果)

本発明により得られる光重合変色性組成物は、 α -ジケトンと特定の色素を光重合開始剤として用いることにより、適度に着色した重合性組成物

- 23 -

を提供できる。かかる着色した組成物を所望の部位に供給する際に、組成物の色調を指標として過不足なく適当量の組成物を填塞することができる。また硬化反応の進行が色素の色調の脱色により目視観察可能となるので、反応の終了を容易に確認することができる。従って組成物を硬化させる際に、光照射不十分で未反応物が残存することを防ぐことができる。これは、本発明による組成物を歯科材料に用いる場合、未反応物の残存を完全に防げるので、強度、硬度等機械的性能の優れた製品を供給できる上に、未反応物による生体組織への刺激をもなくすることができ、その効果は極めて大きい。

- 25 -

- 24 -

(実施例)

以下実施例により、本発明を説明する。

実施例 1-6

BisGMA/3G(50/50重量%)の組成物を作成し、そこに所定量光重合開始剤を添加して均一な溶液を得た。この溶液を2滴(約50mg)混和皿に採り、歯科用可視光線照射器(クイックライト、クラレ社)を用いて先端5mmの距離から30秒間光照射を行った。硬化状況および色調の変化を観察し、その結果を表1に示した。

比較例 1-2

実施例1と同一のモノマー組成物に本発明以外の公知の色素を添加して同様な条件で試験を行い、硬化状況および色調の変化を観察した。その結果を表1に示した。

比較例 3-4

実施例1と同一のモノマー組成物に、本発明の光重合開始剤と異なる公知の色素と還元剤を添加して同様な条件で試験を行い、硬化状況および色調の変化を観察した。その結果を表1に示した。

- 26 -

表 1.

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
α-ジケトン	カンファアキノン 0.5	カンファアキノン 0.5	カンファアキノン 0.5	カンファアキノン 0.5	カンファアキノン 0.5
色素	C.I. Basic Blue 9 0.04	C.I. Basic Blue 9 0.15	C.I. Basic Blue 12 0.04	C.I. Basic Blue 3 0.04	C.I. Basic Green 5 0.04
還元剤	—	—	—	—	—
硬化の程度*	◎	○	◎	—○	○
脱色の程度**	◎	○	◎	○	○

* 判定基準 : ○良好 ; △悪い ; ×非常に悪い(未硬化)
 ** " : ◎完全脱色 ; ○少し着色残る, △脱色悪い, ×全く脱色しない

表 1. (続き)

	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
α-ジケトン	2,3-ヘプタジオン 0.5	カンファアキノン 0.5	カンファアキノン 0.5	—	—
色素	C.I. Basic Blue 9 0.04	ローズベンガル 0.04	ファーストグリーンPCF 0.04	C.I. Basic Blue 9 0.04	C.I. Basic Blue 9 0.04
還元剤	—	—	—	アリルチオ尿素 1.0	ジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0
硬化の程度*	○	×	△	×	△
脱色の程度**	○	×	×	△	△

* 判定基準 : ○良好 ; △悪い ; ×非常に悪い(未硬化)
 ** " : ◎完全脱色 ; ○少し着色残る, △脱色悪い, ×全く脱色しない

実施例 7

次の組成からなる組成物を調製し、以下の方法に従って硬化深度およびブリネル硬度を測定した。

BisGMA	50重量部
3G	40
NPG	10
カンファークノン	0.7
C.I. Basic Blue 9	0.1

硬化深度は3mmφの穴のあいたテフロン板(厚さ6mm)をガラス板にのせ、円柱状の穴の中に上記組成物を流し込み、クイックライトにて先端5mmの距離から60秒間照射して中のレジンを取り出し、硬化した硬化体の長さをダイヤルゲージで測定した。ブリネル硬度は上記硬化したサンプルの光照射面を研磨紙(#1000番)で研磨した後、ミクロブリネル硬度計にて常法に従って測定した。硬化深度は3.6mm、ブリネル硬度は28で良好な硬化特性および硬度を示し、色素の着色も完全に脱色した。

実施例 8

実施例7のNPGの代わりにリン酸の酸性基を有するPhenyl Pを用い、それ以外は同一の組成物を調製し、同様にして硬化深度およびブリネル硬度を測定した。硬化深度は3.2mm、ブリネル硬度24を示した。

実施例 9

実施例1の組成物と市販の光重合型コンポジットレジン、フォトクリアフィルブライツXL(クラレ社)を2:8の割合(重量)で混合し、均一な着色組成物を得た。この組成物をガラス板上に約1mmの厚さの円板状に築盛し、クイックライトにて60秒間光照射した所、硬化したレジンが得られ、色素の着色も脱色された。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 肇